Über die

Konstitution der Anilide

und

Toluide der Glykosen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Robert Strauss

aus München.

München.

Dr. H. Lüneburg, Verlag.

1894.

Über die

Konstitution der Anilide

und

Toluide der Glykosen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Robert Strauss

aus München.

München.

Dr. H. Lüneburg's Verlag.

1894.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der K. technischen Hochschule zu München ausgeführt. Sie ist eine Bearbeitung der vom Lehrerrat der chemisch-technischen Abteilung der genannten Hochschule für das Studienjahr 1892/93 gestellten Preisaufgabe:

„Es sollen die bekannten Anilide und Toluidide der Glykosen auf ihre Konstitution untersucht und soll insbesonders festgestellt werden, ob sie dem gewöhnlichen Typus der Anilverbindungen angehören."

Der Arbeit wurde nach Beschluss des Lehrerrates ein erster Preis zuerkannt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. W. v. Miller für die mir erteilten Ratschläge und für das mir stets bezeigte Wohlwollen meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Desgleichen möchte ich Herrn Privatdozenten Dr. Plöchl für seine freundliche Unterstützung aufrichtig danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0082

Verbindungen der Zuckerarten mit Ammoniak und primären Aminen sind schon seit geraumer Zeit bekannt, erfuhren aber erst in jüngster Zeit eine genauere Untersuchung in Bezug auf ihre Konstitution, Eigenschaften und Reaktionen.

Schon 1866 berichtet uns H. Schiff[1]), dafs Anilin und Toluidin mit wasserfreier Glykose sich unter Wasserabspaltung vereinigen. Später[2]) kommt er auf diese Verbindungen zurück und gibt der typischen Verbindung, dem Kondensationsprodukt von Dextrose und Anilin, den Namen Glykosanilid und die Formel $C_6H_7\begin{cases}NC_6H_5\\(OH)_5\end{cases}$.

Jedoch erhielt er diese Verbindungen nur als glasartige Massen und erbrachte keine Beweise für obige Formel.

Ein Jahr später[3]) veröffentlichte Sachsse seine Arbeiten über die Einwirkung von Anilin auf Milchzucker. Er erhielt je nach Umständen, die er nicht näher ermitteln konnte, stickstoffhaltige, krystallisierte Produkte ($C_{30}H_{49}NO_{21}$ und $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$) und zwar entweder eines oder das andere allein, oder ein Gemenge beider.

Die Untersuchungen über diese Körper wurden erst

1) Anm. Chem. Pharm. 140, p. 123.

2) „ „ „ 154, p. 30.

3) Berl. Ber. IV. 834. — Wie an diesem Orte Sachsse bemerkt, haben schon Dussard, Thenard und Schützenberger durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlehydrate stickstoffhaltige Produkte erhalten, jedoch wegen ihrer unangenehmen Eigenschaften nicht näher untersuchen können.

in neuerer Zeit von Sorokin[1]) wieder aufgenommen. Derselbe zeigte, daſs diese Produkte Gemenge von Milchzucker und Laktoseanilid waren.

In den Jahren 1876[2]) und 1880[3]) berichtet G. Ledderhose über sein aus Hummerschalen (durch Kochen mit Salzsäure) gewonnenes „salzsaures Glykosamin“ = $C_6H_{11}O_5NH_2HCl$. Er vermochte jedoch dessen Beziehungen zur Glykose nicht sicher festzustellen. In jüngster Zeit wurde das Studium dieses Körpers mit Erfolg von Ferd. Tiemann[4]) und E. Baumann[5]), sowie von E. Fischer und J. Tafel[6]) wieder aufgenommen.

E. Fischer gelang es auch, Verbindungen der Zuckerarten mit einem aromatischen Amin, dem Phenylhydrazin, rein darzustellen und zu charakterisieren. An seinen Arbeiten über Verbindung des Phenylhydrazins mit Zuckerarten[7]) haben wir die ersten vollendeten Studien über eine Gruppe stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Zuckerarten. — Unterdessen hatten auch die Verbindungen der Glykosen mit den einfachsten aromatischen Aminen, mit Anilin und Toluidin, eine eingehende Bearbeitung erfahren. Wie schon erwähnt, hatte H. Schiff durch Erhitzen von Dextrose mit Anilin (bezw. p-Toluidin) Kondensationsprodukte erhalten. Seiner Beschreibung nach waren es glasartige, sehr leicht zersetzliche Verbindungen. B. Sorokin[8]) nahm nun die Untersuchung dieser Körper wieder auf und es gelang ihm,

1) Journ. f. prakt. Chem. 37, p. 304.

2) Berl. Ber. IX, 1200.

3) „ „ XIII, Ref. 821. — Zeitschr. f. physiologische Chem. IV. 139—159.

4) Berl. Ber. XVII, p. 241; XIX, p. 49 und 1550.

5) „ „ XIX, 3220.

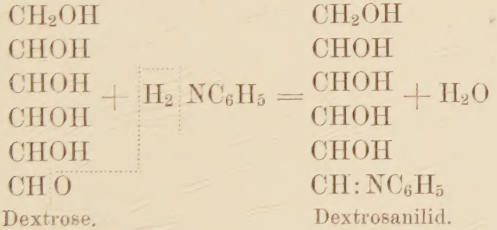
6) „ „ XIX, 1920; XX, 2570.

7) „ „ XVII, 579; XX, 820; XXI, 988, 2631; XXVI, 87.

8) Journ. f. prakt. Chem. 37, 291.

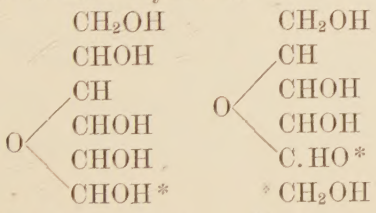
durch das Arbeiten in alkoholischen Lösungen die Verbindungen von Anilin mit Dextrose, Galaktose und Lävulose, sowie diejenigen des p-Toluidins mit Dextrose und Galaktose in krystallisierter Form zu erhalten und ihre Eigenschaften zu studieren.

Was nun die Bildungsweise und Konstitution dieser Verbindungen anbetrifft, so nahm H. Schiff an, dafs Bildung und Zusammensetzung dieselben seien, wie er sie für die übrigen von ihm dargestellten Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Anilin annahm. Unter Voraussetzung einer Aldehydgruppe in den Glykosen nimmt Schiff an, dafs der Aldehydsauerstoff mit den beiden Wasserstoffatomen der Amidogruppe des betreffenden Amins als Wasser austrete, und sich so eine tertiäre Base mit doppelter Stickstoffkohlenstoffverbindung bilde nach folgendem Schema:



Dextrose. Dextrosanilid.

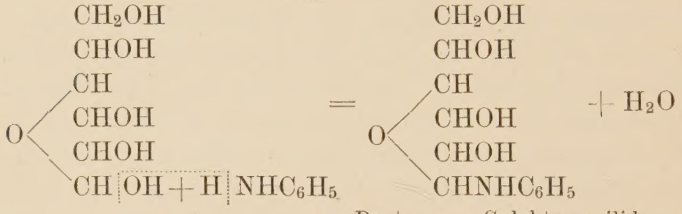
Diese Ansicht über Bildungsweise und Konstitution des Dextroseanilids und der analog zusammengesetzten Körper wird nun von Sorokin nicht geteilt. Unter Zugrundelegung der besonders von Tollens verteidigten Laktonformel für die Glykosen:



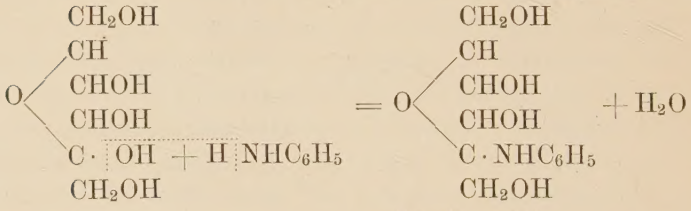
Dextrose u. Galaktose. Lävulose.

ist Sorokin der Anschauung, „dafs bei der Einwirkung von Anilin das für die Glykosen charakteristische Hydroxyl substituiert wird.“ Er nimmt an, dafs das in der Formel durch * bezeichnete Hydroxyl einen anderen Charakter besitzen müsse wie die übrigen vier Hydroxyle, nämlich einen mehr sauren als alkoholischen, weil es in Verbindung steht mit einem Kohlenstoffatom, das anderseits an laktonartig gebundenem Sauerstoff haftet.

Die Anilide und Toluide der Glykosen entständen dann in folgender Weise:



Dextrose- u. Galaktoseanilid



Lävuloseanilid.

Die Substitution des Laktonsauerstoffes durch die Anilgruppe verwirft Sorokin einerseits, „weil diese Voraussetzung mit einigen Thatsachen hinsichtlich der Wirkung von Anilin auf Laktone [1]) nicht übereinstimmt“ anderseits weil sonst die Saccharose, die zwei solche Gruppen enthält, mit zwei Molekülen Anilin reagieren müsse, was nicht der Fall ist.

Die Annahme der Laktonformel für die Glykose drängt somit Sorokin dazu, die Substitution des Hydro-

1) Journ. f. prakt. Chemie, 37, p. 318.

xyls bei der Bildung des Dextroseanilids anzunehmen. Zur Verwerfung der von Schiff aufgestellten Formel glaubt sich Sorokin auch noch durch Schiff's eigene Angabe über die Konstitution der von ihm dargestellten Basen berechtigt. In seiner Abhandlung bemerkt Sorokin (p. 315):

> Was die analoge Wirkung des Anilins auf die Glykosen und Aldehyde anbetrifft, so erscheint auch dies uns wenig überzeugend, da volle Analogie nicht vorhanden ist. Schiff's eigene Untersuchungen haben gezeigt, dafs mit den meisten Aldehyden Anilin nach der folgenden Gleichung reagiere:
>
> $$2R.CHO + 2C_6H_5NH_2 = \\ = (RCH)_2(NC_6H_5)_2 + 2H_2O.$$

Nach dem, was man bis vor kurzem über die Bildung und Konstitution der Schiff'schen Basen wufste, konnte Sorokin nicht Unrecht haben. W. v. Miller und J. Plöchl haben jedoch im verflossenen Jahre diese Schiff'schen Basen einem eingehenden Studium unterworfen und deren Bildungsweise, Konstitution und Reaktionen genau festgestellt.[1]) Nach den dabei gewonnenen Resultaten muss der oben angeführte Beweisgrund Sorokins für seine Konstitutionsformel als hinfällig bezeichnet werden.

Vor allem fanden W. v. Miller und Plöchl, dafs zur Bildung der einfachen Schiff'schen Basen, wie sie in allen Fällen, wenn auch nach verschiedenen Methoden, erhalten wurden, stets ein Molekül Aldehyd oder Keton und ein Molekül Anilin zusammentreten und unter Wasserabspaltung und doppelter Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff eine tertiäre Base bilden. Bei den fetten Aldehyden tritt dabei zum Teil

1) Berl. Ber. XXV, p. 2020.

eine Polymerisation der einfachen Base zum zweifachen oder dreifachen Molekül ein.

Keinesfalls kann nach den gewonnenen Resultaten die von Sorokin angeführte Gleichung als Bildungsgleichung für Schiff'sche Basen gelten.

Es lag nun nahe, die Anilide und Toluide der Glykosen von neuem einer Untersuchung zu unterwerfen, um zu erforschen, ob und in wie weit ihre Eigenschaften und Reaktionen mit den von W. v. Miller und Plöchl für die Schiff'schen Basen aufgefundenen übereinstimmen, ob man berechtigt ist, ihnen die Konstitution zu geben, die wir für die gewöhnlichen Anilverbindungen durchgehend annehmen müssen.

Durch den Besitz einer Stickstoffkohlenstoffgruppe mit Doppelbindung sind diese Verbindungen besonders ausgezeichnet durch ihr Anlagerungsvermögen, vor allem der Blausäure gegenüber, wodurch ganz beständige, leicht isolierbare und gut krystallisierte Nitrile entstehen.

Die übrigen Anlagerungskörper, wie Schwefelwasserstoff, lassen meist schwer isolierbare und schlecht charakterisierbare Körper entstehen. Nur in einzelnen Fällen, wie bei dem Aldolanilin, Aldehydgrün etc. ist es gelungen, ihrer habhaft zu werden.

Es hat sich hingegen die Anlagerung von Blausäure direkt als Erkennungsmittel für Schiff'sche Basen erwiesen.

Was nun die Anilide und Toluide der Glykosen anbetrifft, so deuteten schon von Sorokin angegebene Reaktionen auf eine Analogie mit den Schiff'schen Basen hin.

Das Dextroseanilid zerfällt wie die gewöhnlichen Anilverbindungen, mit Säuren in Dextrose und Anilin. Dabei können wir eine in erster Linie sich vollziehende Anlagerung von Wasser und dann eine Spaltung in die Komponenten annehmen:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CH = NC_6H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ C\begin{matrix} OH \\ \diagup\diagdown \\ NHC_6H_5 \end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHO \end{matrix} + H_2NC_6H_5$$

Aus der gespaltenen Glykose bildet sich sodann Lävulinsäure.

Bei der Einwirkung von Brom auf Dextroseanilid erhielt Sorokin Glykose und Tribromanilin, zu welchem Resultat ich bei der Wiederholung der Versuche auch stets kam.

Beim Anhydroformaldehydanilin, der einfachsten Schiff'schen Base, wurde bei einem Bromanlagerungsversuch ebenfalls das symmetrische Tribromanilin erhalten

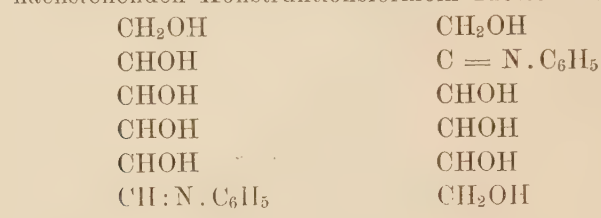
Nunmehr wurde das Verhalten der Anilide und Toluide der Glykosen gegen Blausäure studiert; die Untersuchungen führten zu folgendem Resultat:

„Die Anil- und Toluilverbindungen der Glykosen sind ebenso wie die gewöhnlichen Schiff'schen Basen befähigt, die Bestandteile der Blausäure zu addieren und dabei in beständige Nitrile überzugehen. Sie haben daher doppelte Kohlenstoffstickstoffbindung und nicht die von Sorokin angegebene Imidformel."

In fünf Fällen, nämlich bei sämtlichen von Sorokin dargestellten und näher beschriebenen Aniliden und Toluiden von Glykosen wurden diese Nitrile erhalten. Sie wurden sodann (durch Säuren und Alkalien) der Verseifung unterworfen, und wenn auch die entsprechenden Säuren bis jetzt noch nicht in krystallisierter Form erhalten wurden, so konnten doch deren Verbindungen mit Phenylhydrazin dargestellt und isoliert werden.

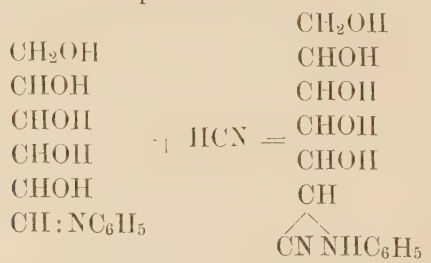
Die Anilide und Toluide der Glykosen zeigen hiemit die charakteristischen Reaktionen der Schiff'schen Basen, wir müssen in ihnen ebenfalls eine doppelt gebundene

Stickstoffkohlenstoffgruppe annehmen und ihnen die nachstehenden Konstruktionsformeln zuerteilen:

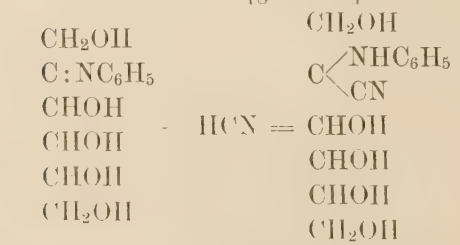


Dextrose- und Galaktoseanilid. Lävuloseanilid.

Bei ihrer Bildung tritt der Aldehydsauerstoff der Dextrose oder Galaktose, beziehungsweise der Ketonsauerstoff der Lävulose mit den beiden Wasserstoffatomen der Amidogruppe als Wasser aus und es entsteht eine doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff. Diese Bindung kann jedoch durch anlagerungsfähige Agentien, wie die Blausäure, gelöst werden unter Bildung von Additionsprodukten:



Dextrose- oder Galaktoseanilid. Dextrose- oder Galaktoseanilidnitril. (Anilidodextrose-[galaktose]carbonsäurenitril.)



Lävuloseanilid. Anilidolävulosecarbonsäurenitril.

Nachdem nun Wilh. v. Miller und Plöchl ihre Studien über Schiff'sche Basen auch auf die ebenfalls eine doppelt gebundene Stickstoff-Kohlenstoffgruppe enthaltenden Oxime und Hydrazone ausdehnten, wurden auch hier, um den Analogiebeweis noch weiter zu führen, die Verbindungen der Glykosen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin in den Bereich der Untersuchung gezogen.

Das Studium der Oxime und Hydrazone durch Dr. W. v. Miller und Dr. J. Plöchl führte zu dem Resultate, dafs nur die der Fettreihe angehörigen Oxime und Hydrazone — welche ausschliefslich Alkyl oder Wasserstoff am doppelt gebundenen Kohlenstoff haben — im stande sind, Blausäure anzulagern.

Die der aromatischen Reihe angehörigen Oxime und Hydrazone (sowie die der Brenztraubensäure) sind dagegen nicht anlagerungsfähig.

Nachdem nun bei den aromatischen Oximen und Hydrazonen in neuester Zeit zahlreiche Stereoisomerien aufgefunden wurden, nicht jedoch bei denen der Fettreihe und ebensowenig bei den Anil- und Toluilverbindungen, so ist die Folgerung berechtigt, dafs nur symmetrisch konfigurierte Verbindungen (in Bezug auf das Stickstoffatom) Blausäure addieren. Als solche haben sich nur diejenigen Oxime und Hydrazone erwiesen, die am doppelt gebundenen Kohlenstoff nur Wasserstoff oder ein einfaches der Fettreihe angehöriges Alkyl haben.

Der Eintritt eines aromatischen Radikals genügt, die dritte Valenz des Stickstoffs aus der Ebene der beiden andern hinauszurücken und die nunmehr asymmetrisch konfigurierte Verbindung unfähig zu machen, Blausäure zu addieren.

In den Oximen und Hydrazonen der Glykosen haben wir Hydroxyle von wahrscheinlich mehr saurem als alkoholischem Charakter, der Oxim- oder Hydrazongruppe benachbart. In diesen Verbindungen ist die Bedingung,

dafs am doppelt gebundenen Kohlenstoff „ausschliefslich Wasserstoff oder Alkyl“ sitzt, nicht erfüllt.

Es war vorauszusehen, dafs diese Verbindungen, deren asymmetrische Konfiguration in Bezug auf das Stickstoffatom zum Teil schon nachgewiesen ist,[1]) nicht anlagerungsfähig sind. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung:

Sowohl das Oxim als das Hydrazon (und das Osazon) der Dextrose verhalten sich der Blausäure gegenüber vollkommen indifferent. In keinem Falle konnte ein ähnliches Anlagerungsprodukt wie bei den Anil- und Toluilverbindungen erhalten werden. Es genügten hier somit die dem Stickstoff benachbarten hydroxylhaltigen Gruppen, die Verbindung unfähig zu machen, Blausäure zu addieren.

Bei den Anilverbindungen sind weit energischere Gruppen von negativer Natur, wie z. B. die Karboxylgruppe (vergl. Anil- und Toluilbrenztraubensäure) nötig, derartige Verhältnisse hervorzurufen.

1) A. Wohl, Berl. Ber. XXVI, p. 731.

Experimenteller Teil.

I. Über das Anilid und Toluid der Dextrose.

Darstellung des Dextrosanilids.

Nach der Vorschrift Sorokins wurden 100 g wasserfreie Dextrose mit 260 g Anilin und $1^1/_2$ l Alkokol (98 %) bis zur vollkommenen Lösung am Rückflufskühler gekocht und dann der gröfste Teil des Alkohols abdestilliert. Bringt man den Kolben mit dem Rückstand auf Eis, so erstarrt der Inhalt zu einer Gallerte, aus welcher die Mutterlauge zum Teil durch Pressen entfernt werden kann. Mittels der dreifachen Menge Äther kann die Anilbase auch aus der alkoholischen Lösung gefällt werden. Stets zeigt sie jedoch die gallertartige Beschaffenheit und kann von der eingeschlossenen Mutterlauge nur durch öfteres Umkrystallisieren und Auskochen mit Äther befreit werden.

Auf diese Weise gereinigt, zeigt sie den von Sorokin angegebenen Schmelzpunkt von 146—147 °.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2412 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei 720 mm Barometerstand und 14° C. 12,25 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_{12}O_5NC_6H_5$:	Gefunden:
N 5,74 %	5,84 %.

Einwirkung von Blausäure auf das Dextrosanilid.

Eine Reihe von Vorversuchen hat gezeigt, dafs die Blausäure am besten auf gelöstes Anilid wirken kann. Schliefst man festes Anilid mit einem grofsen Überschufs von absoluter Blausäure ins Rohr ein und erwärmt, so

wird ein Teil gelöst und es scheiden sich beim Erkalten an den Wänden der Röhre Krystallnädelchen ab. Der gröfste Teil des Anilids bleibt jedoch unverändert. Löst man dagegen zuvor das Anilid in so viel warmem Wasser, dafs sich beim Erkalten kein oder nur wenig Anilid ausscheidet, und bringt dann in einem Präparatenglas wässerige Blausäure in mäfsigem Überschufs[1]) hinzu, so verschwindet momentan die meist durch Ausscheidung von Anilid enstandene Trübung und nach wenigen Stunden scheiden sich aus der klaren Lösung an den Wänden des Glases nadelförmige Krystalle aus, zu Warzen und Büscheln vereinigt. Über Nacht war meist der ganze Inhalt in einen rein weifsen Krystallbrei verwandelt. Derselbe wurde rasch durch Absaugen und Nachwaschen mit wenig Alkohol von der Mutterlauge befreit und auf dem Thonteller getrocknet. Das aus wässerigem Alkohol umkrystallisierte Produkt zeigte den Schmelzpunkt von 166—168 ° C. und gab bei der Analyse folgendes Resultat:

1. 0,2145 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,4367 g Kohlensäure und 0,1313 g Wasser.

2. 0,2021 g der Substanz gaben bei 723 mm Barometerstand und 16 ° C. 18,3 ccm Stickstoff.

	Berechnet für CH_2OH $CHOH$ $CHOH$ $CHOH$ $CHOH$ $CHNHC_6H_5$ CN	Gefunden: I.	II.
C	55,32 %	55,51 %	—
H	6,38	6,80	—
N	9,93	—	10,08 %

1) Ich benützte direkt das Produkt, erhalten durch Destillation von 500 g Blutlaugensalz mit 350 g engl. Schwefelsäure und

Demnach lag ein Blausäureadditionsprodukt des Anilids der Dextrose vor. Dieses Nitril der α-Anilidodextrosecarbonsäure ist in Wasser und gewöhnlichem Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme ziemlich leicht löslich; in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. unlöslich. Es krystallisiert aus wässerigem Alkohol in prismatischen Kryställchen, die sich zu Drusen vereinigen. Beim Erhitzen tritt bei ca. 160° Braunfärbung und bei 166—168° Schmelzen unter stürmischer Zersetzung (Schwärzung) ein. Beim Erwärmen des Nitrils mit Alkalien, sogar schon mit Wasser, tritt deutlich Geruch nach Isonitril auf.

Eine ammoniakalische Kupferlösung wird nur sehr langsam beim Erwärmen entfärbt. Rasch im Proberöhrchen erhitzt, entwickelt es, wie alle diese Nitrile, Blausäure.

Einwirkung verseifender Agentien auf das Nitril der Anilidodextrosecarbonsäure.

Während die Anlagerung von Blausäure an das Anilid der Dextrose glatt verlief und eine gute Ausbeute an reinem Produkte lieferte, bot die Isolierung eines analysierbaren Verseifungsproduktes ungeahnte Schwierigkeiten und konnte ein solches erst nach monatlangen Arbeiten erhalten werden.

1. Verseifung mit konz. Salzsäure.

Analog dem von Kiliani bei der Verseifung des Nitrils der Carbonsäure der Lävulose (Berl. Ber. XIX, pag. 1914) angewandten Verfahren brachte ich 5—10 g des reinen Nitrils mit der doppelten Menge rauchender Salzsäure (von ca. 38 % HCl) zusammen. Das Nitril löste sich ziemlich schnell auf und nach mehreren Stunden schieden sich Krystalle von Salmiak in der

700 g Wasser, wobei die Destillation fortgesetzt wurde, bis sich keine öligen Streifen mehr im Kühlrohr zeigten. Das Destillat enthält dann 50—60 % Blausäure.

bekannten farrenkrautähnlichen Form aus. Die Lösung hatte eine grüne Farbe angenommen. Dieselbe wurde nun auf die verschiedenste Weise verarbeitet. Zunächst wurde sie mit Ammoniak neutralisiert bis zur alkalischen Reaktion und am Wasserbad zur Trockene verdampft. Während dessen ging stets die Reaktion in eine saure über, jedenfalls infolge einer Zersetzung des beim Neutralisieren entstandenen Ammonsalzes. Wurde nun der schwach braun gefärbte Trockenrückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, so hinterblieb stets ein stark sauer reagierender Syrup, der jedoch auf keine Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte, auch nicht nach monatelangem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure. Dabei trat ziemlich bald Dunkelfärbung ein. Die wässerige Lösung wirkte auf Silber- und Kupferlösungen stark reduzierend.

Die Verarbeitung der durch Lösung des Nitrils in Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit wurde nun zur möglichst raschen Entfernung der Salzsäure und des Salmiaks in der Weise abgeändert, dafs die salzsaure Lösung mit Bleicarbonat neutralisiert, das Blei mit Schwefelwasserstoff, der Salmiak durch Baryt und dieser genau durch Schwefelsäure entfernt wurden. Auch durch Silberoxyd wurde die freie Salzsäure weggenommen. Stets jedoch konnte nur ein saurer, nicht krystallisierender Syrup gewonnen werden. Es scheint bei der Verseifung und nachträglichen Verarbeitung stets ein Teil der Säure eine Zersetzung zu erleiden; die Zersetzungsprodukte verhindern dann möglicherweise die Krystallisation der unzersetzten Säure, wenn sie überhaupt krystallisierbar ist.

2. Verseifung mit Alkalien und Darstellung des Phenylhydrazids der Anilidodextrosecarbonsäure.

Nachdem nun die Isolierung der Säure in analysierbarer Form nicht gelingen wollte, versuchte ich die Dar-

stellung eines Derivates derselben. E. Fischer war es bei derartigen Hydroxysäuren fast durchwegs gelungen, mit Phenylhydrazin schwer lösliche Hydrazide[1]) zu erhalten, die sich dann durch Barythydrat wieder in Phenylhydrazin und Säure spalten liefsen. Ein solches Hydrazid suchte ich nun ebenfalls zu gewinnen unter Umgehung einer Isolierung der Säure.

Die Verseifung nahm ich zunächst wieder mit konz. Salzsäure vor, entfernte die freie Säure mit Bleicarbonat, versetzte mit essigsaurem Natrium, einigen Cubikcentimetern 50 proc. Essigsäure und einem mäfsigen Überschufs von Phenylhydrazin und erhitzte am Wasserbad etwa eine Stunde. Beim Erkalten schied sich eine rotgefärbte Masse ab, aus welcher nur das bei 204—205° schmelzende Osazon der Dextrose — in geringer Menge — isoliert werden konnte. Alle Eigenschaften der gewonnenen Substanz stimmten auch auf diese Verbindung. Das Auftreten dieses Körpers zeigte deutlich, dafs entweder bei der Verseifung oder bei der nachträglichen Behandlung aus einem Teil des Nitrils Dextrose regeneriert worden war.

Ich suchte daher nach einem andern Verseifungsmittel. Hier mufsten natürlich in erster Linie mit den Alkalien Versuche angestellt werden.[2]) Der intensive Geruch nach Isonitril beim Erwärmen des Nitrils mit Kali- oder Natronlauge hatte mich früher von der Verwendung dieses Verseifungsmittels abgehalten. Erneuerte Versuche zeigten jedoch, dafs bei Anwendung der Alkalien in verdünnten Lösungen (5 proc. Natronlauge) und bei Vermeidung einer Temperaturerhöhung dieser Iso-

1) Berl. Ber. XXII. 2728.

2) Auch mit Wasserstoffsuperoxyd wurden Versuche angestellt, jedoch ohne günstiges Resultat.

nitrilgeruch fast gar nicht auftritt, sich hingegen reichlich Ammoniak entwickelt.

Es wurden daher je 5 g Nitril in der Kälte in die doppelte Menge Natronlauge (5 % NaOH) eingetragen.

Das Nitril löste sich (bei fleifsigem Umschwenken) langsam auf zu einer farblosen Flüssigkeit. Dabei trat ein intensiver Geruch nach Ammoniak (neben etwas Isonitril) auf. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung mit 50 proc. Essigsäure übersättigt, Phenylhydrazin in mäfsigem Überschufs hinzugefügt und am Wasserbad erwärmt. Die Lösung nahm bald eine tiefrote Färbung an und schied nach 10—15 Minuten einen voluminösen Körper aus, dessen Menge sich rasch vermehrte, so dafs bald der ganze Inhalt des Schälchens in einen orangeroten Brei verwandelt war. Derselbe wurde mit etwas Alkohol verrührt und durch Absaugen von der Mutterlauge befreit. Durch Nachwaschen mit Alkohol wurde das Reaktionsprodukt rein weifs. Es liefs sich mit Alkohol, in welchem es sich sehr wenig löste, sogar auskochen. Dagegen konnte es aus einer beträchtlichen Menge 50 proc. Essigsäure umkrystallisiert und so in Form langer, verfilzter Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 210 °C. erhalten werden.

Die Analyse ergab nachstehendes Resultat:

1. 0,2194 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,4706 g Kohlensäure und 0,1292 g Wasser.

2. 0,2567 g gaben bei 720 mm Barometerstand und 24 °C. 26,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{19}H_{25}O_6N_3$	Gefunden I.	II.
C	58,31 %	58,30 %	—
H	6,40	6,52	—
N	10,74	—	10,87 %

Demnach liegt das Phenylhydrazid der α-Anilidodextrosecarbonsäure vor von der Konstitution

CH_2OH
CHOH
CHOH
CHOH
CHOH
$CHNHC_6H_5$
$CONHNHC_6H_5$

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, in kochendem Alkohol etwas mehr, in Äther, Petroläther etc. ganz unlöslich. Am leichtesten löst es sich noch in 50proc. Essigsäure. Bringt man eine geringe Menge des Hydrazids mit konz. reiner Schwefelsäure zusammen, so entsteht eine gelbe Lösung; fügt man nun einen Tropfen Eisenchlorid hinzu, so entsteht eine rotviolette Färbung. Diese Reaktion wird von C. Bülow als charakteristisch für Säurehydrazide angegeben. [1])

Spaltung des Hydrazids mittels Barythydrat.

In seiner Abhandlung über die Hydrazyde und deren Spaltung mit Barythydrat gibt E. Fischer auch eine Vorschrift, nach welcher in folgender Weise verfahren wurde:

4 g reines Hydrazid wurden mit 12 g krystallisiertem Baryt und 120 g Wasser 20 Minuten gekocht. Das Hydrazid ging ziemlich rasch in Lösung; es entstand jedoch nachträglich ein beträchtlicher Niederschlag. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, bis der Äther sich nicht mehr merklich färbte. Sodann wurde zunächst in der Wärme der Überschufs an Baryt durch Schwefelsäure genau entfernt (bis zur neutralen Reaktion) und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand wurde in starken Alkohol gelöst. Aus der Lösung schieden sich langsam kleine Krystallwarzen aus. Diese

1) Anm. Chem. Pharm. 236. 195. — Berl. Ber. XXI. 273.

Substanz löste sich leicht in warmem Wasser, die Lösung reagierte neutral und gab mit Schwefelsäure eine Fällung von Bariumsulfat.

0,2804 g der Substanz lieferten beim Verbrennen im Schiffchen als Rückstand 0,0833 g $BaCO_3$, entsprechend 20,4 % Ba.

Die Formel für das Barytsalz der Anilidodextroscarbonsäure verlangt jedoch nur 18,6 % Ba. Da nun für die übrigen Elemente durchwegs zu niedrige Zahlen gefunden wurden, so lag die Vermutung nahe, dafs bei der Spaltung des Hydrazids nicht nur die Hydrazidgruppe, sondern zum Teil auch die benachbarte Anilidgruppe abgespalten wurde, so dafs neben dem Barytsalz der Anilidodextrosecarbonsäure auch das der Dextrosecarbonsäure vorhanden war.

Das Barytsalz de. letzteren verlangt 23,3 % Ba. Der von mir gefundene Wert liegt somit eben in der Mitte. Aufserdem konnte auch die Anwesenheit von Anilin in der Lösung des Hydrazids in Barythydrat durch die Chlorkalkreaktion nachgewiesen werden. Es wäre nun zu versuchen, das Hydrazid auf irgend eine andere Weise zu spalten oder auf anderem Wege womöglich zur Säure in reinem Zustande zu gelangen. Bei der kurzen mir zur Verfügung stehenden Zeit war es mir nicht mehr möglich, diese Versuche, die eine gröfsere Menge von Material erfordern würden, in dieser Richtung fortzusetzen.

Darstellung des Toluids der Dextrose.

Nur unter Anwendung von p-Toluidin gelangte Sorokin zu krystallisierten Toluiden. Nach der von ihm gegebenen Vorschrift wurden 100 g Dextrose mit 200 g p-Toluidin und $1^1/_2$ l Alkokol (99 %) bis zur Lösung am Rückflufskühler gekocht, der gröfste Teil des Alkohols abdestilliert und das Toluid durch Äther gefällt. Aus

Alkohol umkrystallisiert, wurde es in grofsen, prismatischen Krystallen erhalten. Im Kapillarröhrchen erhitzt, blieb die Substanz bis 110 ° unverändert, sinterte dann etwas und schmolz bei 113 °. Sorokin gibt hingegen an, dafs die Substanz sich schon bei 80 ° bräune und bei 100 ° schmelze. Da nun nach den Analysenzahlen Sorokin im Dextrosetoluid $^1/_2$ Mol. Wasser annimmt, so glaubte ich zunächst, die wasserfreie Verbindung in Händen zu haben. Nachstehende Analyse bestätigte aber diese Annahme nicht:

1. 0,2431 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,4982 g Kohlensäure und 0,1677 g Wasser.

2. 0,1279 g Substanz gaben 6,0 ccm Stickstoff bei 732 mm Barometerstand und 18 ° C.

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{13}H_{19}NO_5$	$C_{13}H_{19}NO_5 + {}^1/_2H_2O$	I.	II.	von Sorokin
C	58,00 %	56,11 %	55,97 %	—	55,92 %
H	7,05	7,19	7,6	—	7,31
N	5,21	5,04	—	5,23	5,36

Einwirkung von Blausäure auf das Dextrosetoluid.

Bringt man zur wässerigen Lösung des Toluids Blausäure, so erhält man ebenfalls ein Anlagerungsprodukt. Jedoch ist dasselbe meist mit noch unverändertem Toluid gemengt.

Schliefst man hingegen das feste Toluid mit einem Überschusse von verdünnter Blausäure in ein Rohr oder in eine Druckflasche ein und erwärmt auf 40 ° C., so löst sich das Toluid langsam, aber vollkommen auf und beim Erkalten scheidet sich ganz reines Anlagerungsprodukt in blumenkohlähnlichen Massen aus. Aus Alkohol umkrsytallisiert, schmilzt der Körper bei 128 ° C. und gibt bei der Analyse folgendes Resultat:

1. 0,1726 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0,3575 g Kohlensäure und 0,1084 g Wasser.

2. 0,092 g gaben 7,8 ccm Stickstoff bei 726 mm Druck und 14 ° C.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2O_5$	Gefunden I.	II.
C	56,75	56,50	—
H	6,75	6,98	—
N	9,45	—	9,66

Es liegt somit das Nitril der α-Toluidodextrosecarbonsäure vor:

CH_2OH
CHOH
CHOH
CHOH
CHOH
$CHNHC_6H_4CH_3$
CN

Verseifung des Nitrils und Darstellung des Toluidodextrosecarbonsäure-Phenylhydrazids.

Das Nitril löste sich rasch in der doppelten Menge 5proc. Natronlauge. Nach mehrstündigem Stehen wurde wieder mit Essigsäure und Phenylhydrazin im Wasserbad erwärmt. Das Hydrazid bildete sich auf dieselbe Weise wie bei der Anilverbindung und wurde auch ebenso behandelt. Aus Essigsäure umkrystallisiert, zeigte es einen Schmelzpunkt von 211—212 °. Unter dem Mikroskop erschienen die Kryställchen als langgestreckte Platten. Es zeigte die Eisenchloridreaktion und die übrigen Eigenschaften der entsprechenden Anilverbindung.

Analyse:

1. 0,2090 g Substanz gaben 0,4530 g Kohlensäure und 0,1182 g Wasser.

2. 0,2951 g Substanz gaben 28,4 ccm Stickstoff bei 720 mm Barometerstand und 19,5 ° C.

Berechnet für CH_2OH $CHOH$ $CHOH$ $CHOH$ $CHOH$ $CHNHC_6H_4CH_3$ $CONH—NHC_6H_5$		Gefunden	
		I.	II.
C	59,25	59,11	—
H	6,66	6,30	—
N	10,37	—	10,48

Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid (und Natriumacetat) auf das Dextrosetoluid.

Durch Acetylierung und Benzoylierung die Zahl der Hydroxylgruppen in den Aniliden der Glykosen festzustellen, hatte schon Sorokin versucht. Die Versuche mit Acetylchlorid und auch mit Essigsäureanhydrid führten zu keinem Resultat; er bekam einen stickstoffhaltigen Syrup, welchen er nicht weiter untersuchen konnte. Bei der Anwendung von Benzoylchlorid erhielt er Benzanilid. Es war somit eine Spaltung des verwendeten Dextroseanilids in seine Componenten nnd dann eine Benzoylierung des Anilins eingetreten.

Nachdem nun Wohl[1]) bei der Acetylierung des Dextroxims nach dem von ihm angegebenen Verfahren ein Acetylprodukt in guter Ausbeute erhalten hatte, versuchte ich mit dem mir eben zur Verfügung stehenden Toluid der Dextrose auf diese Weise zu einem Acetylprodukt zu gelangen. Nach den Angaben von Wohl

1) Berl. Ber. XXVI, p. 732.

wurden 20 g Toluid mit 20 g frisch ausgeglühtem Natriumacetat und 80 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Masse in 200 ccm Wasser gegossen, wobei sich ein dickes, schwarzes Öl ausschied. Sobald die Flüssigkeit erkaltet war, wurde mit Natronlauge annähernd neutralisiert, die nunmehr zähe Masse mit Wasser gewaschen und in 40 ccm Alkohol gelöst. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich aus der tiefbraunen Lösung Krystalle (schiefe Tafeln) aus, die aus stark verdünntem Alkohol unter Zugabe mit Tierkohle wiederholt umkrystallisiert wurden. Die reine Substanz bildete bei 147° C. schmelzende Nädelchen, die alle Eigenschaften des Acetparotoluids (Schmelzpunkt: 146—147°) zeigten. Dafs thatsächlich das acetylierte p-Toluidin vorlag, zeigt nachstehendes Analysenresultat:

0,1989 g Substanz gaben 16,9 ccm Stickstoff bei 720 mm Barometerstand und 19,5° C.

	Berechnet für $C_6H_4CH_3NHCOCH_3$	Gefunden
N	9,39	9,48

Es trat also auch hier eine Spaltung der Toluilbase und Acetylierung des abgespaltenen Amins ein.

II. Über das Anilid und Toluid der Galaktose.

Wie vorauszusehen war, gestalteten sich bei den Derivaten der Galaktose die Verhältnisse vollkommen analog denen bei den Verbindungen der Dextrose. Als Ausgangsmaterial diente die (nach Soxhlet dargestellte) Galaktose vom Schmelzpunkt 162°.

Darstellung des Anilids der Galaktose.

50 g Galaktose wurden mit 130 g Anilin und 750 ccm 90proc. Alkohol bis zur Lösung am Rück-

flufskühler gekocht. Aus der eingeengten Flüssigkeit schieden sich gut ausgebildete Krystalle von Galaktoseanilid aus. Die Verbindung zeigte einen etwas höheren Schmelzpunkt als Sorokin fand, nämlich 151—152° (nach Sorokin schmelzen alle Anilide bei ca. 147°).

Einwirkung von Blausäure auf das Anilid.

Die Anilbase der Galaktose ist in Wasser weit weniger löslich als wie die der Dextrose; es läfst sich daher die Anlagerung von Blausäure in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht gut vornehmen. Es wurden je 20 g Anilid mit einem Ueberschufs an wässeriger Blausäure im Rohr auf ca. 40° erwärmt. Das Anilid ging rasch in Lösung und nach kurzer Zeit, während noch das Rohr im Wasserbad war, begann die Ausscheidung eines fein krystallinischen Körpers, ähnlich dem frisch gefällten schwefelsauren Baryt. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt abfiltriert, mit etwas Alkohol gewaschen und auf dem Thonteller getrocknet.

Aus Methylalkohol umkrystallisiert, zeigte das Reaktionsprodukt den Schmelzpunkt 138° und gab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,2853 g Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0,5760 g Kohlensäure und 0,1699 g Wasser.

2. 0,2698 g gaben 23 ccm Stickstoff bei 719 mm Barometerstand und 20° C.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2O_5$	Gefunden I.	II.
C	55,32 %	55,1 %	—
H	6,38	6,62	—
N	9,93	—	9,70 %

Es lag somit das Nitril der α-Anilidogalaktosecarbonsäure vor:

CH_2OH
CHOH
CHOH
CHOH
CHOH
$CHNHC_6H_5$
CN

Das Nitril bildet, aus Methylalkohol umkrystallisiert, mikroskopische, nahezu quadratische Blättchen.

Seine übrigen Eigenschaften stimmen mit denen der entsprechenden Verbindung der Dextrose überein

Verseifung des Nitrils und Gewinnung des Phenylhydrazids der Anilidogalaktosecarbonsäure.

Auch hier verlief alles in analoger Weise wie bei der Dextrose:

Das Nitril löste sich in der doppelten Menge 5proc. Natronlauge unter Ammoniakentwicklung auf. Nach vollendeter Verseifung wurde auf schon wiederholt angeführte Weise mit Essigsäure und Phenylhydrazin das Hydrazid der dem Nitril entsprechenden Carbonsäure erhalten. Es schmilzt bei 203°, zeigt die Eisenchloridreaktion und die übrigen Eigenschaften, wie sie bei dem entsprechenden Derivat der Dextrose angegeben sind.

Analyse:

1. 0,2012 g gaben 0,4319 g Kohlensäure und 0,1242 g Wasser.

2. 0,1297 g gaben 13,2 ccm Stickstoff bei 720 mm Barometerstand und 21,5° C.

	Berechnet für $C_{19}H_{25}O_6N_3$	Gefunden I.	II.
C	58,31 %	58,54 %	—
H	6,40	6,85	—
N	10,74	—	10,90 %

Mit dem Anilid der Galaktose wurden die von Sorokin schon angeführten Versuche über die Einwirkung von Brom auf die Anilide wiederholt. Es wurde jedoch ebenfalls stets nur das symmetrische Tribromanilin erhalten.

Darstellung des Galaktosetoluids und seine Behandlung mit Blausäure.

50 g Galaktose wurden mit 100 g p-Toluidin und 500 ccm Alkohol gekocht. Da das Galaktosetoluid ziemlich schwer in Alkohol löslich ist, schied es sich teilweise schon beim Einengen der Flüssigkeit aus. Aus der erkalteten Lösung krystallisierte es in derben Krystallen. Es wurde in analoger Weise wie das Anilid mit verdünnter Blausäure behandelt. Das gewonnene Nitril der α-Toluidogalaktosecarbonsäure schmolz bei 145—146°.

Analyse:

1. 0,2717 g Substanz gaben 0,5687 g Kohlensäure und 0,1689 g Wasser.

2. 0,2860 g gaben 24,5 ccm Stickstoff bei 722 mm Druck und 19,5° C.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	56,75 %	56,50 %	—
H	6,75	6,90	—
N	9,45	—	9,28 %

Durch Verseifen mit Natronlauge und Erwärmen mit Essigsäure und Phenylhydrazid wurde in ganz analoger Weise das Phenylhydrazid der Toluidogalaktosecarbonsäure erhalten. Es zeigte den Schmelzpunkt 206° und gab folgendes Analysenresultat:

1. 0,1780 g Substanz gaben 0,3854 g Kohlensäure und 0,1117 g Wasser.

2. 0,1457 g gaben 14,3 ccm Stickstoff bei 720 mm Barometerstand und 22,3° C.

	Berechnet für $C_{20}H_{27}O_6N_3$	Gefunden I.	II.
C	59,25 %	59,05 %	—
H	6,66	6,92	—
N	10,37	—	10,44 %

III. Über das Anilid der Lävulose.

Darstellung der Lävulose.

Lävulose stellte ich mir aus Inulin nach den Angaben von Hoenig[1]) dar, indem ich aus 200 g Inulin mit Hilfe einer $^1/_2$proc. Schwefelsäure eine 20proc. Lösung bereitete. Die breiige Masse wurde eine Stunde im kochenden Wasserbad digeriert, in der Kochhitze die Lösung mit kohlensaurem Baryt abgesättigt, filtriert und das Filtrat sehr langsam zum Syrup eingeengt.

Gewinnung des Anilids.

100 g des Lävulosesyrups wurden mit 200 g Anilin und 500 ccm absoluten Alkohol etwa 2 Stunden am Rückflufskühler gekocht, der Alkohol auf ein Drittel des Volumens abdestilliert und von der Verunreinigung noch heifs abfiltriert. Nach dem Erkalten wurde die dreifache Menge Äther zugesetzt, wodurch sich ein dickes Öl ausschied. Nach mehrtägigem Stehen auf Eis zeigten sich an der Wand des Kolbens und in der öligen Masse eingebettet lanzettförmige Krystalle, die durch wenig Alkohol von der unveränderten Lävulose befreit wurden. Die Ausbeute an Anilid in reiner krystallisierter Form ist, wie schon Sorokin angibt, eine sehr schlechte. Den Schmelzpunkt fand ich zu 147—148° (nach Sorokin 146—147°).

Einwirkung von Blausäure auf das Anilid.

Das Lävuloseanilid wurde ebenfalls mit wässeriger Blausäure im Rohr erwärmt und in ein Anlagerungs-

1) Monatshefte 1888, 562.

produkt übergeführt, das bei 131° schmolz. Das Nitril der Anilidolävulosecarbonsäure ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisiert in seidenglänzenden Nädelchen.

Analyse.

1. 0,2193 g Substanz gaben 0,4440 g Kohlensäure und 0,1300 g Wasser.

2. 0,2093 g gaben 19,5 ccm Stickstoff bei 724 mm Barometerstand und 22,5° C.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	55,32 %	55,21 %	—
H	6,38	6,58	—
N	9,93	—	10,07 %

Es lag somit das Nitril der Anilidolävulosecarbonsäure vor von der Konstitution:

IV. Über das Verhalten des Oxims, Hydrazons und Osazons der Dextrose zur Blausäure.

Das Oxim der Dextrose wurde nach der jüngst von A. Wohl[1]) angegebenen Methode dargestellt. 8,5 g salzsaures Hydroxylamin wurden in 3 g Wasser gelöst, eine Lösung von 3 g Natrium in 33 g absoluten Alkohol hinzugegeben, das Chlornatrium nach dem Erkalten abgesaugt und mit absolutem Alkohol nachgewaschen.

1) Berl. Ber. XXVI. 730.

Das Filtrat wurde in der Siedehitze mit 20 g reinem Traubenzucker versetzt. Nach längerem Stehen auf Eis wurde ein Krystallmehl erhalten, welches den Schmelzpunkt des Glukosoxims (137 °) zeigte.

Bringt man dieses Oxim mit absoluter Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so tritt auch nach längerer Zeit nicht die geringste Veränderung ein. Auch durch Erwärmen mit Blausäure im Rohr auf 40 ° kann keine Veränderung des Oxims hervorgerufen werden. Der Körper schmilzt nach wie vor bei 137 °.

Das Glukosoxim ist somit unfähig, Blausäure anzulagern.

Nun wurden noch die Verbindungen der Dextrose mit Phenylhydrazin, das Dextrosehydrazon und das Osazon dargestellt.

Ersteres erhält man nach E. Fischer[1]) durch Mischen einer erkalteten Lösung von 2 Teilen reiner Dextrose in 1 Teil Wasser mit 2 Teilen Phenylhydrazin. Stellt man das Gefäfs, in dem sich die Mischung befindet, auf Eis, so ist nach einigen Tagen der Inhalt fest geworden. Man zerreibt die Masse mit Äther, löst in wenig Alkohol und fällt wieder mit Äther. Man erhält schliefslich das Hydrazon in rein weifser Form vom Schmelzpunkt 144—145 °.

Das Osazon erhält man nach E. Fischer[2]) durch Erwärmen von 1 Teil Dextrose mit 2 Teilen Phenylhydrazin und 20 Teilen Wasser.

Hydrazon und Osazon wurden in derselben Weise wie das Oxim mit Blausäure behandelt. Die Verbindungen veränderten sich ebenfalls nicht; das Hydrazon und das Osazon der Dextrose sind ebenfalls nicht im stande, Blausäure anzulagern.

1) Berl. Ber. XX, 824.
2) Berl. Ber. XVII, 579.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Die Anilide und Toluide der Glykosen bilden sich durch Vereinigung von einem Molekül Glykose mit einem Molekül Anilin, bezw. Toluidin; an Stelle des Aldehydsauerstoffes der Glykose tritt die zweiwertige Anilgruppe bezw. Toluilgruppe.

2. Die genannten Verbindungen zeigen durchgehend die Eigenschaften und Reaktionen der gewöhnlichen Anilverbindungen, der sog. Schiff'schen Basen:

a) mit Säuren (und Alkalien) zerfallen sie unter Aufnahme der Bestandteile des Wassers in ihre Komponenten;

b) mit Brom tritt derselbe Zerfall ein; das abgespaltene Amin wird in ein Tribromsubstitutionsprodukt verwandelt;

c) sie lagern direkt die Bestandteile der Blausäure an, indem unter Lösung der doppelten Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff das Kohlenstoffatom die Cyangruppe, das Stickstoffatom den Wasserstoff bindet.

3. Die durch Anlagerung von Blausäure an die Anilide und Toluide der Glykosen gebildeten Nitrile gehen durch verseifende Agentien (konz. Säuren oder verdünnte Alkalien) in die entsprechenden Carbonsäuren über, die jedoch nicht in krystallisierter Form erhalten werden konnten.

4. Diese Carbonsäuren bilden schwer lösliche, gut krystallisierende Phenylhydrazide, die sich ihrerseits wieder durch Barythydrat in die Säure und Phenylhydrazin spalten lassen. Dabei wird stets auch zum Teil die Anilidogruppe bezw. Toluidogruppe mit abgespalten.

5. Die Zahl der Hydroxyle durch Acetylierung oder Benzoylierung festzustellen, gelingt nicht, da Essigsäureanhydrid, ebenso wie Benzoylchlorid, eine Spaltung der

Anilverbindung (bezw. Toluilverbindung) veranlafst; es tritt stets das acetylierte oder benzoylierte Amin auf.

6. Die Oxime, Hydrazone und Osazone der Glykosen sind, im Gegensatz zu den Aniliden und Toluiden, nicht befähigt, Blausäure zu addieren. Es ist nach den bei Oximen und Hydrazonen gewonnenen Resultaten anzunehmen, dafs sie in bezug auf das Stickstoffatom asymmetrisch konfiguriert sind.